

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinsuke TOYOMASU, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: 10/663,667

EXAMINER:

FILED: September 17, 2003

FOR: TRANSPARENT HEAT-RESISTANT RESIN OPTICAL MATERIAL AND FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-286212	September 30, 2002
JAPAN	2003-008138	January 16, 2003
JAPAN	2003-008139	January 16, 2003
JAPAN	2003-204632	July 31, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Rohitha Jayasuriya
Registration No. 50,385

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

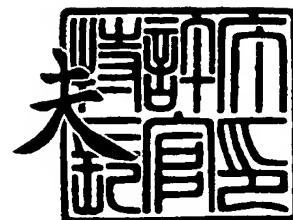
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 6 2 1 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 8 6 2 1 2]

出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0885

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F222/40
C08F210/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市別名 6 - 7 - 5

【氏名】 豊増 信之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県海部郡蟹江町西ノ森一丁目 1 0 2 番地

【氏名】 猪飼 陽二郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明耐熱樹脂光学材料

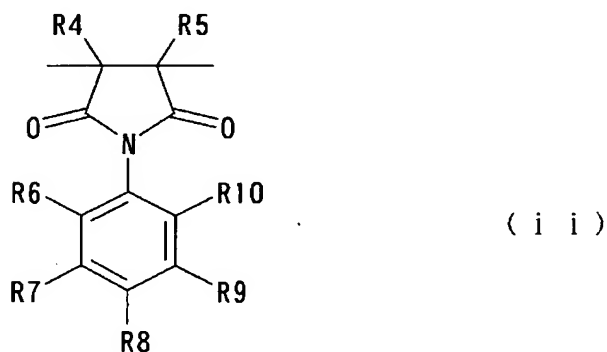
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明耐熱樹脂が、下記の式 (i) で表される α -オレフィン単位及び式 (ii) で表される N-フェニル置換マレイミド単位からなる交互共重合体であって、そのポリスチレン換算の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であり、かつ負の複屈折性を示すことを特徴とする透明耐熱樹脂光学材料。

【化 1】



【化 2】



(ここで式 (i) において、R1、R2、R3 はそれぞれ水素又は炭素数 1～6 のアルキル基であり、式 (ii) における R4、R5 はそれぞれ水素又は炭素数 1～8 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、R7、R8、R9 はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、R6、R10 はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、少なくとも R6 又は R10 のいずれか一方が水素の場合は他方が必ず水素以

外のハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基である)

【請求項 2】請求項 1 に記載の透明耐熱樹脂光学材料を成形加工してなるフィルム及びシート。

【請求項 3】請求項 1 又は請求項 2 に記載の透明耐熱樹脂光学材料を、ガラス転移温度（以下、 T_g とも称する）を基準として $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ の範囲にて成形加工により一軸以上に延伸配向されてなるフィルム及びシート。

【請求項 4】請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の透明耐熱樹脂光学材料を用いてなる液晶表示素子用の光学補償部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、力学特性などに優れ、負の複屈折性であり、高屈折率、高アッペ数を示す透明耐熱樹脂からなる透明耐熱樹脂光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、光学材料としては一般に無機ガラスが用いられてきた。近年、軽量性、生産性及びコストの面から高分子材料が多用される状況にある。

【0003】

高分子材料のこうした利点を活かした材料の例として、ポリメタクリル酸メチル（以下、PMMAと略記する）、ポリスチレン（以下、PSと略記する）、ポリカーボネート（以下、PCと略記する）及び環状ポリオレフィン（以下、環状POと略記する）などが用いられている。

【0004】

従来、光学材料の機能として、耐熱性、耐環境特性及び力学特性が優れることは勿論、高透明性、高屈折率、高アッペ数かつ低複屈折性の材料が要求されてきた。また、光学異方性を示さず複屈折性を示さない材料の研究開発が行われてきた。

【0005】

PMMAやPSは透明性に優れるもののガラス転移温度 (T_g) が 100°C 付近にあり耐熱性が不十分なことと脆いことなどから用途に制限を受けていた。

【0006】

PCは透明性樹脂の中でも透明性、靱性が優れ、 T_g が 140°C 付近であり耐熱性樹脂として多用されているが、分子鎖中のビスフェノールを含む骨格のコンフォメーションに起因する複屈折が大きいことが課題であった。

【0007】

近年、光学表示素子として液晶ディスプレイ（以下、LCDと略記する）などが注目されており、光学特性制御の目的から高分子材料の光学異方性の制御する要求が高まりつつあり、これに関した研究も増えてきている。

【0008】

係る状況下、PMMAやPSは光学異方性として負の複屈折性を示す材料とされているがその耐熱性が不十分であることが指摘されている。

【0009】

一方、PC及び環状POは光学異方性として正の複屈折性を示す材料であり、LCDの視野角改善などを目的として、液晶セルの光学補償を行うフィルムなどの用途向けに多用される状況にあるが、同用途向けなどに対して十分な耐熱性を有し、光学異方性として負の複屈折性を示す材料はなかった。

【0010】

従来、負の複屈折性の発現機能に相当する機能を正の複屈折性材料を用いて特殊な成形加工方法により発現させるようなことが行われている（例えば、特許文献1、特許文献2及び特許文献3参照）。

【0011】

【特許文献1】

特開 2000-162436 号公報

【特許文献2】

特開 2000-304924 号公報

【特許文献3】

特開 2000-304925 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の事実に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、耐熱性、力学特性などに優れ、負の複屈折性かつ、高屈折率、高アッペ数を示す透明耐熱樹脂光学材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

これまで光学異方性、即ち複屈折の制御方法としては、J. Appl. Polym. Sci. 13. pp 2541. 1969 (以下、文献(1)と称する)、Plaste und Kautschuk, 29. pp 618, 1982 (以下、文献(2)と称する)、機能材料, 3月号, 1987, (以下、文献(3)と称する)などは正の屈折率材料と負の複屈折性材料をブレンドあるいは共重合化することによって、低複屈折化した検討を報告している。

【0014】

この他、特開 2002-71956 号公報 (以下、文献(4)と称する) は異なる 2 種類の正の複屈折を示すポリマー材料と負の複屈折を示すポリマー材料とをブレンドして延伸配向すれば、計算により容易に複屈折が計算予測し、最適化することが可能と報じているが、一方では、Y. Nishio, H. Suzuki and K. Sato, Polymer, 35, No. 7, pp 1452-1461, 1994 (以下、文献(5)と称する) は正の屈折を示す材料と負の複屈折を示す材料のブレンド系組成物の延伸配向させて複屈折を評価の結果、文献(4)のように単純な加成性が成立しないことが確認されていることから、各種共重合体やポリマーブレンド系の複屈折を容易に予測することが難しい。

【0015】

これらの具体的な先行技術例を示して説明する。

【0016】

文献(3)は、負の複屈折を示す例として、スチレンと無水マレイン酸の交互共重合体、スチレンとアクリロニトリルとの共重合体、スチレンとラウリルマレイミドとの交互共重合体、スチレンとフェニルマレイミドとの交互共重合体及び

スチレンとシクロヘキシルマレイミドとの交互共重合体を報告しているが、Polymer Preprints, Japan, 39, No. 10, pp 3824, 1990 (文献(6)と称する)はN-アルキルマレイミドユニットが正の複屈折を示すことを報告しており、更に、高分子の固体構造 II, pp 390, 共立出版(以下、文献(7)と称する)はスチレンユニットが負の複屈折を示すことを記載していることから、N-アルキルマレイミドとスチレンの共重合体はスチレンユニットによって負の複屈折を示している。

【0017】

しかし、スチレンユニットは必ずしも常に負の複屈折を発現するわけではなく、例えば、文献(5)及び文献(7)によれば、ポリスチレンでさえも側鎖の置換基であるフェニル基が分子鎖軸方向と平行に存在する場合は正の複屈折を示し、分子鎖軸と直交する場合にのみ負の複屈折を示すことが分かっている。

【0018】

高分子材料を構成する原子団ユニットの分極異方性データが文献(7)などに記載されているが、これらの情報のみでは高分子材料の光学異方性を予測するには至らず、構成単位となるモノマーの比率、重合方法による立体規則性及び分子配向或いは応力歪み特性などを総合的に考慮しなければ光学異方性を制御することは困難である。

【0019】

即ち、正又は負の複屈折性を発現させるための分子構造と機能発現の機構の関係は未だ完全に解明されていない。

【0020】

係る状況にあつて、本発明者らは、鋭意検討した結果、 α -オレフィンユニットと特定のN-フェニル置換マレイミドユニットから構成される交互共重合体が所期の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】

すなわち、本発明は、式(i)で示される化合物と式(ii)で示される化合物を構成単位とする交互共重合体であつて、そのポリスチレン換算の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ となる高分子材料であり、耐熱性、力学特性などに

優れ、負の複屈折性かつ、高屈折率、高アッベ数を示す透明耐熱樹脂光学材料に関する。

【0022】

本発明の交互共重合体の構成単位である式 (i) において、R1、R2、R3 はそれぞれ水素又は炭素数1～6のアルキル基である。炭素数が6を超える場合は、耐熱性が低下したり、結晶化するおそれがあることなどから好ましくない。

【0023】

本発明の交互共重合体の構成単位である式 (i) となる重合性化合物としては、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、エチレン、プロピレン、1-ブテン及び1-ヘキセンなどのオレフィン類が挙げられ、このうち1, 2-ジ置換オレフィン、特にイソブテンが好ましい。

【0024】

これらのオレフィン類は1種又は2種以上組み合わせられたものでもよく、その比率は限定されない。

【0025】

本発明の交互共重合体の構成単位である式 (ii) において、R4、R5はそれぞれ水素又は炭素数1～8の直鎖状あるいは分岐状アルキル基である。炭素数が8を超える場合は、耐熱性が損なわれたり部分結晶化のおそれが生じることなどから好ましくない。R7、R8、R9はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数1～8の直鎖状或いは分岐状アルキル基である。炭素数が8を超える場合は、耐熱性が損なわれたり部分結晶化のおそれが生じることなどから好ましくない。R6、R10はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数1～8の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、少なくともR6又はR10のいずれか一方が水素の場合は他方が必ず水素以外のハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニ

トロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基である。炭素数が 8 を超える場合は、耐熱性が損なわれたり部分結晶化のおそれが生じることなどから好ましくない。

【0026】

本発明の交互共重合体の構成単位である式 (i i) となる重合性化合物としては、マレイミド化合物の N 置換基としてオルト位に特定の置換基を有するフェニル化合物を導入したものをを用いることができ、例えば N-(2-メチルフェニル) マレイミド、N-(2-エチルフェニル) マレイミド、N-(2-n-プロピルフェニル) マレイミド、N-(2-イソプロピル) マレイミド、N-(2-n-ブチルフェニル) マレイミド、N-(2-sec-ブチルフェニル) マレイミド、N-(2-tert-ブチルフェニル) マレイミド、N-(2-n-ペンチルフェニル) マレイミド、N-(2-tert-ペンチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジメチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジー-n-プロピルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジーイソプロピルフェニル) マレイミド、N-(2-メチル, 6-エチルフェニル) マレイミド、N-(2-メチル, 6-イソプロピルフェニル) マレイミド、N-(2-クロロフェニル) マレイミド、N-(2-ブロモフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジクロロフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジブロモフェニル) マレイミド、N-2-ビフェニルマレイミド、N-2-ジフェニルエーテルマレイミド、N-(2-シアノフェニル) マレイミド、N-(2-ニトロフェニル) マレイミドなどが挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせたものでもよく、その比率は限定されない。

【0027】

式 (i i) におけるフェニル基に導入する置換基は目的とする光学機能性の観点からオルト位に特定置換基を導入したものを利用することが重要であるが、更にメタ位及び／又はパラ位にその他の置換基を導入してもよい。このようなフェニル基のオルト位以外の位置に置換基を導入した例としては N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) マレイミド、N-(2, 4-ジメチルフェニル) マレイミド、N-パーブロモフェニルマレイミド、N-(2-メチル, 4-ヒドロキシフ

フェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチル, 4-ヒドロキシフェニル) マレイミドなどが挙げられる。

【0028】

しかし、フェニル基のオルト位に置換基がない場合は、所期の目的を達成することができない。このような例としては、例えば、N-フェニルマレイミドなどを挙げることができる。更にオルト位に置換基がなくメタ位及び又はパラ位に置換基があるような場合も有効ではない。

【0029】

本発明の請求項に記載の式 (i) と式 (ii) からなる共重合体の合成方法としては公知の重合法が利用できる。

【0030】

公知の重合法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法などを挙げることができるがこれに限定されるものではない。

【0031】

またこの他の合成法として、ビニル系モノマーと無水マレイン酸とを共重合反応により式 (i) の化合物を含む交互共重合体を作成して、無水マレイン酸部位に1級アミン化合物を反応させてイミド化反応を行わせることで式 (ii) の化合物構造に対応するマレイミドのN置換基を導入して本発明の目的とする交互共重合体を得ることもできる。

【0032】

この場合の1級アミンとは、上記の機能発現に効果的なN-フェニル置換マレイミドに対応するような、アニリンの2～6位置に置換基を導入した物質などを用いることができる。

【0033】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料における共重合体はその平均分子量が、ポリスチレン換算の重量平均分子量として $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることが好ましく、重量平均分子量 5×10^6 を越える場合、及び 5×10^3 未満の場合には成形加工が困難となるので好ましくない。

【0034】

本発明者らは、鋭意検討した結果、 α -オレフィンユニットと特定のN-フェニル置換マレイミドユニットから構成される交互共重合体からなり成形加工により共重合体分子鎖が配向させられることで、透明耐熱樹脂光学材料が所期の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0035】

屈折率は小池康博，高分子サイエンスOne Point 10「高分子の光物性」，第1章屈折率，高分子学会編，共立出版，1994（以下、文献（8）と称する）に記載される分子構造と屈折率を関係付けたLorentz-Lorenz式からも明らかなように原子団分極の大きいフェニル置換基などをマレイミドのN置換基として導入することで高めることができるが、一方、アッベ数はフェニル基などの芳香族基によって、短波長域での屈折率上昇に伴い一般的に低くなることが予想されるが、フェニル基に対する置換基の導入効果により顕著な向上効果を得ることができる。

【0036】

即ち、請求項1において、フェニル置換基のオルト位（即ちR6、R10）に対して請求項1に記載の官能基を導入することでアッベ数向上効果を得ることができる。また、フェニル置換基のメタ位及びパラ位への請求項1に記載の官能基を導入することもアッベ数向上効果をより強めることができる。

【0037】

しかし、フェニル置換基にオルト位に置換基がなく、メタ位及び／又はパラ位にアルキル基があるような場合には、アッベ数が悪化する。

【0038】

従来 of 低複屈折化技術においては、高分子材料はその複屈折の正負を問わず複屈折を発現しにくい構造とし、更に成形加工時の分子鎖配向や歪みを抑制することで複屈折を発現しにくくするような成形加工が行われてきたが、成形加工によって発現する光学異方性の程度が異なり、高分子材料の分子鎖が配向又は応力歪みを生じなければ光学的にその材料は等方性であるため、本発明の光学材料は敢えてポリマー分子鎖を均一に配向させ、歪み付与を行うことで光学機能性即ち負の複屈折性を発現させるものである。

【0039】

負の複屈折性を発現させるためにはフィルム又はシート中の高分子鎖を延伸配向させることが必要である。

【0040】

負の複屈折性を発現させるためにはフィルム又はシート状の上述の共重合体をガラス転移温度領域とされる $T_g - 20^\circ\text{C}$ から $+30^\circ\text{C}$ の範囲内にて延伸配向させることが重要である。

【0041】

$T_g + 30^\circ\text{C}$ を越える温度での延伸配向操作は、フィルム又はシートの複屈折は殆ど発現せず、 $T_g - 20^\circ\text{C}$ より低温の温度領域でも延伸配向させることが困難である。延伸配向等の加工性を考慮すると好ましくは、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim +20^\circ\text{C}$ である。

【0042】

本発明の所期の目的である、負の複屈折性に基づく光学異方性を発現させる成形加工方法としては射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形及びこれに続く2次成形加工としてのフィルム・シート延伸成形などを用いることができる。

【0043】

延伸成形手法としては自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法などがあり、これに対応して延伸加工などを行う装置としてはロール延伸機、テンター型延伸機などが知られており、小型のものでは引張試験機、一軸延伸機、逐次二軸延伸機、同時二軸延伸機などがあり、要求される光学特性に応じて用いられる。

【0044】

フィルム・シート延伸成形するためのフィルム又はシート基材を作成する際の基材は押出成形、射出成形又は溶液流延法などを用いることができる。

特に溶液流延法を用いて延伸成形用の基材を作成する場合、共重合体が可溶性を示す溶剤を選択しその中から必要に応じて複数用いることでできる。

【0045】

この溶液流延法の溶剤としては塩化メチレン、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどを用いることができるが、これに限定されるものではない。特に溶剤揮発速度制御の目的から良溶剤と貧溶剤を組み合わせることもできる。

【0046】

溶液流延法による基材の乾燥においては加熱条件の設定により、フィルムに気泡や内部空隙を形成しないように行うことが重要であり、後に続く延伸加工操作時点にて残留溶剤濃度が数千 ppm～2 wt %以下にあることが望ましい。

【0047】

延伸加工操作によって、フィルム・シートの均一な光学異方性を発現させる場合、前工程である溶液流延法などによって作成した基材には不均一な配向や残留歪みがなく、光学的に等方性となるように行うことが望ましい。

【0048】

後工程の延伸加工操作における加工制御としては、当該材料のガラス転移温度領域において延伸操作を行う必要がある。

【0049】

このガラス転移温度領域としては、当該材料の貯蔵弾性率が低下し始める温度から損失弾性率>貯蔵弾性率となり、高分子鎖の配向が緩和により消失する温度以下の領域を指す。

【0050】

延伸操作としては延伸温度、フィルムを延伸させる際の歪み速度、変形率を変えることで行うが、松本喜代一、高分子加工 One Point 2「フィルムをつくる」、高分子学会編集、共立出版、1993などで知られるような知見を参考にすることができるが、特にポリマー材料の分子構造、組成によって延伸加工の難易度が異なるため、これに限定されるものではない。

【0051】

本発明の交互共重合体からなる透明耐熱樹脂光学材料は必要に応じて熱安定剤や紫外線安定剤などの添加剤や可塑剤を加えてもよい。

【0052】

これら可塑剤や安定剤などの添加剤としては樹脂材料用として公知のものを使用してもよい。

【0053】

ただしこれらの添加剤や可塑剤は本発明の所期の目的を損なわない範囲で配合する必要がある。

【0054】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料であるフィルムやシートの表面の保護を目的としてハードコートなどを施してもよく、コート剤として公知のものをを用いることができる。

【0055】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料であるフィルムやシートは個々の使用以外に、異種光学材料と積層して用いることで光学特性を制御することができる。

【0056】

積層して用いる異種光学材料として、構成成分としてポリビニルアルコール／色素／アセチルセルロースからなる偏光板や、ポリカーボネート製延伸配向フィルムなどを挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0057】

負の複屈折性を発現させた透明耐熱樹脂光学材料は、液晶表示素子用の光学補償部材として好適に用いられる。例えば、STN型LCD、TFT-TN型LCD、OCB型LCD、VA型LCD、IPS型LCDなどのLCD用の位相差フィルム、1/2波長板、1/4波長板、逆波長分散特性フィルム、光学補償フィルム、カラーフィルター、偏光板との積層フィルムなどに用いることができる。

【0058】

本発明の応用としての用途はこれに限定されるものではなく、負の複屈折性を利用する場合には広く利用できる。

【0059】

本発明の負の複屈折性を示す透明耐熱樹脂光学材料はその成形加工により、例えば延伸フィルムの場合には、フィルム面内方向をX軸及びY軸としてこれに対する法線方向をZ軸とすると、フィルムの延伸方向をX軸方向とおけば、3次元

屈折率は、X軸方向の屈折率が n_x 、Y軸方向の屈折率が n_y 、Z軸方向の屈折率が n_z と表され、延伸加工によって、 $n_x < n_y = n_z$ から $n_x = n_y < n_z$ の領域の光学異方性を発現させることができる。

【0060】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料の屈折率は1.50以上であり、アッベ数が30以上であり、ガラス転移温度(T_g)が100℃以上、好ましくは120℃以上、特に好ましくは140℃以上を示すものとなる。

【0061】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、フィルムとして厚み $\leq 200\mu\text{m}$ 程度のものであり、シートとしてはこの厚みを越えるものを指す。

【0062】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

各物性値は測定方法を下記に示す。

<透明性；光線透過率及びヘーズ>

①光線透過率測定はJIS K7105（1981年版）に準拠して測定した。

【0064】

②ヘーズ測定はJIS K7105（1981年版）に準拠して測定した。
<複屈折の正負判定、位相差量の測定>

①偏光顕微鏡（ $\lambda/4$ 板加色判定法）

栗屋裕，高分子素材の偏光顕微鏡入門，アグネ技術センター，第5章，pp 78-82，2001に記載の $\lambda/4$ 板による加色判定法により複屈折の正負判定を実施した。

【0065】

②偏光顕微鏡（Senarmont干渉法）

栗屋裕，高分子素材の偏光顕微鏡入門，アグネ技術センター，第5章，pp

94-96, 2001に記載のセナルモン・コンペンセーターを用いた位相差量の測定法を用いた。

<屈折率、アッペ数>

JIS K7142 (1981年版)に準拠して測定した。

<熱的性質; ガラス転移温度の測定>

セイコー電子製DSCを用いて測定した。

【0066】

実施例 1

1リッターオートクレーブ中、トルエン400ml溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート1mmol存在下にてN-(2-メチルフェニル)マレイミドを0.42molとイソブテンを4.05molとを60℃、5時間重合反応させて、N-(2-メチルフェニル)マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体(PS換算の数分子量 $M_n=160,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=2.7$)をえた。このN-(2-メチルフェニル)マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体20重量%と塩化メチレン80重量%の溶液を調整したものをポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETと略記する)上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に100℃にて4時間、120℃から160℃の温度にてそれぞれ1時間乾燥し、真空乾燥機にて180℃で4時間乾燥して約100 μ mのフィルムを得た。

【0067】

このフィルムの光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、屈折率は1.57、アッペ数は37、位相差量は0nmであった。

【0068】

このフィルムのガラス転移温度(T_g)は206℃であった。

【0069】

このフィルムから5cm×5cmの小片を切り出し、柴山科学機械製の二軸延伸装置を用いて、温度220℃、延伸速度15mm/min.の条件にて自由幅一軸延伸により+50%延伸した。

【0070】

延伸したフィルムの複屈折は負であり、フィルム 1 0 0 μ m 当たりの位相差量は - 1 2 5 n m であった。

【0 0 7 1】

実施例 2

1 リッターオートクレーブ中、トルエン 4 0 0 m l 溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 1 m モル存在下にて N - (2 , 6 - ジエチルフェニル) マレイミドを 0 . 4 2 モルとイソブテンを 4 . 0 5 モルとを 6 0 $^{\circ}$ C 、 5 時間重合反応させて、N - (2 , 6 - ジエチルフェニル) マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 (P S 換算の数分子量 $M_n = 1 7 0 , 0 0 0$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 2 . 6$) を得た。この N - (2 , 6 - ジエチルフェニル) マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 2 0 重量 % と塩化メチレン 8 0 重量 % の溶液を調整したものを P E T フィルム上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に 1 0 0 $^{\circ}$ C にて 4 時間、1 2 0 $^{\circ}$ C から 1 6 0 $^{\circ}$ C の温度にてそれぞれ 1 時間乾燥し、真空乾燥機にて 1 8 0 $^{\circ}$ C で 4 時間乾燥して約 1 0 0 μ m のフィルムを得た。

【0 0 7 2】

このフィルムの光線透過率は 9 2 % 、ヘイズは 0 . 3 % 、屈折率は 1 . 5 5 、アッペ数は 4 0 、位相差量は 0 n m であった。

【0 0 7 3】

このフィルムのガラス転移温度 (T_g) は 2 0 9 $^{\circ}$ C であった。

【0 0 7 4】

このフィルムから 5 c m \times 5 c m の小片を切り出し、柴山科学機械製延伸装置を用いて、温度 2 2 0 $^{\circ}$ C 、延伸速度 1 5 m m / m i n . の条件にて自由幅一軸延伸により + 5 0 % 延伸した。

【0 0 7 5】

延伸したフィルムの複屈折は負であり、フィルム 1 0 0 μ m 当たりの位相差量は - 1 2 0 n m であった。

【0 0 7 6】

実施例 3

1 リッターオートクレーブ中、トルエン 400 ml 溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 1 mmol 存在下にて N-(2, 6-ジイソプロピルフェニル) マレイミドを 0.42 mol とイソブテンを 4.05 mol とを 60℃、5 時間重合反応させて、N-(2, 6-ジイソプロピルフェニル) マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 (PS 換算の数分子量 $M_n = 158,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.6$) を得た。20 重量% と塩化メチレン 80 重量% の溶液を調整したものを PET フィルム上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に 100℃ にて 4 時間、120℃ から 160℃ の温度にてそれぞれ 1 時間乾燥し、真空乾燥機にて 180℃ で 4 時間乾燥して約 100 μm のフィルムを得た。

【0077】

このフィルムの光線透過率は 92%、ヘイズは 0.3%、屈折率は 1.55、アッペ数は 42、位相差量は 0 nm であった。

【0078】

このフィルムから 5 cm \times 5 cm の小片を切り出し、柴山科学機械製延伸装置を用いて、温度 240℃、延伸速度 15 mm/min. の条件にて自由幅一軸延伸により +50% 延伸した。

【0079】

延伸したフィルムの複屈折は負であり、フィルム 100 μm 当たりの位相差量は -130 nm であった。

【0080】

比較例 1

1 リッターオートクレーブ中、トルエン 400 ml 溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 1 mmol 存在下にて N-フェニルマレイミドを 0.42 mol とイソブテンを 4.05 mol とを 60℃、5 時間重合反応させて、N-フェニルマレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 (PS 換算の数分子量 $M_n = 162,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.6$) を得た。

【0081】

この N-フェニルマレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 20 重量% と

塩化メチレン 80 重量%の溶液を調整したものを PET フィルム上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に 100℃にて 4 時間、120℃から 160℃の温度にてそれぞれ 1 時間乾燥し、真空乾燥機にて 180℃で 4 時間乾燥して約 100 μ m のフィルムを得た。

【0082】

このフィルムの光線透過率は 92%、ヘイズは 0.3%、屈折率は 1.55、アッペ数は 42、位相差量は 0 nm であった。

【0083】

このフィルムのガラス転移温度 (T_g) は 192℃であった。

【0084】

このフィルムから 5 cm \times 5 cm の小片を切り出し、柴山科学機械製延伸装置を用いて、温度 210℃、延伸速度 15 mm/min. の条件にて自由幅一軸延伸により +50% 延伸した。

【0085】

延伸したフィルムの複屈折は正であり、フィルム 100 μ m 当たりの位相差量は +85 nm であった。

【0086】

比較例 2

1 リッターオートクレーブ中、トルエン 400 ml 溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 1 mmol 存在下にて N-メチルマレイミドを 0.42 mol とイソブテンを 4.05 mol とを 60℃、5 時間重合反応させて、N-メチルマレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 (PS 換算の数分子量 $M_n = 165,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.6$) を得た。

【0087】

この N-メチルマレイミドとイソブテンからなる交互共重合体 20 重量%と塩化メチレン 80 重量%の溶液を調整したものを PET フィルム上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に 100℃にて 4 時間、120℃から 140℃の温度にてそれぞれ 1 時間乾燥し、真空乾燥機にて 140℃で 4 時間乾燥して約 100 μ m のフィルムを得た。

【0088】

このフィルムの光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、屈折率は1.53、アッペ数は47、位相差量は0nmであった。

【0089】

このフィルムのガラス転移温度 (T_g) は159℃であった。

【0090】

このフィルムから5cm×5cmの小片を切り出し、柴山科学機械製延伸装置を用いて、温度180℃、延伸速度15mm/min. の条件にて自由幅一軸延伸により+50%延伸した。

【0091】

延伸したフィルムの複屈折は正であり、フィルム100 μ m当たりの位相差量は+90nmであった。

【0092】

比較例3

1リッターオートクレーブ中、トルエン400ml 溶剤に対して重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート1mmol存在下にてN-(4-エチルフェニル)マレイミドを0.42molとイソブテンを4.05molとを60℃、5時間重合反応させて、N-(4-エチルフェニル)マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体(PS換算の数分子量 $M_n=155,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=2.6$)を得た。このN-(4-エチルフェニル)マレイミドとイソブテンからなる交互共重合体20重量%と塩化メチレン80重量%の溶液を調整したものをPETフィルム上に流延し、溶液が固化、剥離させる。剥離後のフィルムを更に100℃にて4時間、120℃から160℃の温度にてそれぞれ1時間乾燥し、真空乾燥機にて180℃で4時間乾燥して約100 μ mのフィルムを得た。

【0093】

このフィルムの光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、屈折率は1.56、アッペ数は28、位相差量は0nm、ガラス転移温度 (T_g) は187℃であった。

【0094】

このフィルムから 5 c m × 5 c m の小片を切り出し、柴山科学機械製延伸装置を用いて、温度 2 2 0 ℃、延伸速度 1 5 m m / m i n . の条件にて自由幅一軸延伸により + 5 0 % 延伸した。

【 0 0 9 5 】

延伸したフィルムの複屈折は正であり、フィルム 1 0 0 μ m 当たりの位相差量は + 1 4 0 n m であった。また外観が著しい黄色を呈した。

【 0 0 9 6 】

延伸したフィルムの複屈折は正であり、フィルム 1 0 0 μ m 当たりの位相差量は + 1 4 0 n m であった。

【 0 0 9 7 】

【発明の効果】

本発明は、耐熱性、力学特性などに優れ、負の複屈折性であり、高屈折率、高アッペ数を示すフィルム・シート状の透明耐熱樹脂光学材料であり、L C D 表示素子用のフィルム、シートとして用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、十分な耐熱性と光学異方性（負の複屈折）を持たせるべく上述の事実に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、耐熱性、力学特性などに優れ、負の複屈折性かつ、高屈折率、高アッベ数を示す透明耐熱樹脂光学材料（フィルム、シート状）を提供することにある。

【解決手段】 透明耐熱樹脂が、 α -オレフィン単位及びN-フェニル置換マレイミド単位からなる交互共重合体であって、そのポリスチレン換算の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であり、かつ負の複屈折性を示す光学材料を用いる。

【選択図】 選択図なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 8 6 2 1 2
受付番号	5 0 2 0 1 4 6 7 3 8 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月30日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 8 6 2 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社